

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-159362
 (43)Date of publication of application : 22.06.1989

(51)Int.Cl. C23C 8/16

(21)Application number : 62-316824
 (22)Date of filing : 15.12.1987

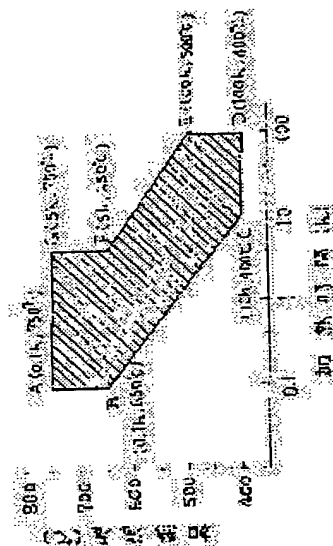
(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
 (72)Inventor : YAMANAKA KAZUO

(54) HEAT TREATMENT OF HEAT EXCHANGER TUBE MADE OF NI ALLOY

(57)Abstract

PURPOSE: To improve the resistance of the surface of a heat exchanger tube to intergranular damage in an environment contg. water at high temp. and pressure when a corrosion resistant coating film is formed on the surface of the tube by heat treatment, by using an atmosphere of an inert gas contg. a very small amt. of O₂ under reduced pressure and by specifying the heating temp. and time.

CONSTITUTION: A heat exchanger tube made of an Ni alloy contg. 15W35wt.% Cr and 30W75wt.% Ni is heat treated in an atmosphere of an inert gas contg. 10-2W10-4vol.% O₂ under 10-1W10-3atm. In the heat treatment, the heating temp. and time are regulated to the region defined by straight lines connecting seven points AWG in the diagram. By this method, a Cr oxide-based oxide coating film having superior resistance to intergranular damage can be formed on the surface of the heat exchanger tube for generating steam, e.g., for a pressurized water reactor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ Int.Cl.⁴

C 23 C 8/16

識別記号

庁内整理番号

7371-4K

④ 公開 平成1年(1989)6月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 Ni 基合金伝熱管の熱処理方法

⑦ 特 願 昭62-316824

⑧ 出 願 昭62(1987)12月15日

⑨ 発 明 者 山 中 和 夫 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
会社総合技術研究所内
⑩ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑪ 代 理 人 弁理士 穂上 照忠 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

Ni 基合金伝熱管の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

重量%で、Cr: 15~35%、Ni: 30~75%を含有するNi基合金伝熱管を、 10^{-2} ~ 10^{-4} vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で且つ 10^{-1} ~ 10^{-3} 気圧の減圧下で、添付図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとGおよびGとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、伝熱管表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することを特徴とするNi基合金伝熱管の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温高圧水環境下で用いられるNi基合金伝熱管、例えば加圧水型原子炉(PWR)の蒸気発生器伝熱管の二次側(管表面側)耐粒界損傷性を向上させる耐食皮膜を形成するための熱処理方法に関するものである。

(従来技術)

高温高圧水環境下で用いられる熱交換器の伝熱管、例えば加圧水型原子炉(PWR)の蒸気発生器伝熱管の材料には、耐食性に優れた高Niオーステナイト系のアロイ600(75%Ni-15%Cr-10%Fe)が用いられている。しかし、かかるアロイ600からなるPWRの蒸気発生器伝熱管において、近年、管板や管支持板と接する伝熱管表面部分に粒界損傷が生じるようになった。

粒界損傷とは、伝熱管表面近傍で生じる粒界腐食(IGC)と応力存在下で亀裂が進展する粒界応力腐食割れ(IGSCC)とが混在する腐食形態である。

これに対して、本発明者は先に上記アロイ600よりも耐粒界損傷性に優れた、Crを30%と多く含有するアロイ690(60%Ni-30%Cr-10%Fe)なるNi基合金の新しい熱処理方法を開発し、特許出願した(特開昭59-85850号公報)。これにより高温高圧水環境下における伝熱管の腐食は大きく軽減された。

しかし、腐食環境を極めて厳しくした高温高圧

で且つ高濃度のアルカリ中における実験室加速試験においては、前記のアロイ690 とも言えども管表面近傍で若干の粒界腐食が生じることがある。伝熱管は、その使用環境が今後益々厳しくなるものと予想されるが、アロイ690 は、耐食性、物理的性質、機械的性質等あらゆる面で、現在製造されているNi基合金の中では最高級の合金と考えられる。従って、伝熱管を裸管のまま使用する限り、アロイ690 の特性を大幅に上回るような合金は当面ないように思われる。

そこで、伝熱管の耐食性を改善する方法として、伝熱管表面に何らかの耐食皮膜を施す方法が考えられている。その一つの方法として、特開昭61-139676号公報に、酸素を注入した高温水で沸騰水型原子炉(PWR) のステンレス製給水加熱器のヒータチューブに腐食に対して保護的な酸化皮膜を形成する方法およびその装置が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、高温高圧水環境下で使用されるNi基合金伝熱管、例えば加圧水型原子炉(PWR)

化皮膜は、全面腐食抑制に効果があるとともに、PWR 二次側の腐食に対しても有効であること、即ち、管と管板や管支持板隙間部の不純物(主としてNaOH)濃縮模擬環境で発生する管表面の粒界損傷を抑制する効果もあることを見出した。この酸化皮膜は上記のように粒界強化熱処理工程で、その熱処理条件の一部を調整することで伝熱管表面に付与することはできるが、この方法に満足することなくさらにあらゆる方法について検討を行った結果、伝熱管を若干の酸素を含む不活性ガス中の減圧下のもとで特定の温度と時間で熱処理すれば、上記方法をとることなく伝熱管表面に耐粒界損傷性に優れたクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を付与することができることを見出し、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨は、「重量%で、Cr: 15~35%、Ni: 30~75%を含有するNi基合金伝熱管を、 10^{-2} ~ 10^{-4} vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で且つ 10^{-1} ~ 10^{-3} 気圧の減圧下で、添付図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、Eと

の蒸気発生器伝熱管の表面に何らかの耐食皮膜を施して耐食性、特に伝熱管二次側の耐粒界損傷性を改善させる耐食皮膜を形成するための新しい熱処理方法を提供することにある

(問題点を解決するための手段)

本発明者は先に、Ni基合金伝熱管に耐食皮膜を付与する方法として、伝熱管を粒界強化熱処理に際し、その熱処理工程の一部を 10^{-2} ~ 10^{-4} Torrの真空度に調整し、この真空下で且つ一定の加熱温度および加熱時間で熱処理して、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成する方法、を特許出願した(特願昭62-211565号)。

これによりPWR 一次系水と接する蒸気発生器伝熱管の内表面の全面腐食は大きく軽減され、腐食により溶出するNiイオンやCoイオンが炉心で放射化された後、一次系配管等に沈着し、定期検査等において作業者が被爆する恐れは大きく減った。

本発明者は、これに満足することなくさらに高い耐食性を伝熱管に付与すべく、その後も研究を進めたところ、前記クロム酸化物を主体とする酸

F、FとGおよびGとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、伝熱管表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することを特徴とするNi基合金伝熱管の熱処理方法」にある。

添付図は、本発明にかかる熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示したものである。

即ち、本発明の熱処理方法は、例えば、粒界強化熱処理後に伝熱管を 10^{-2} ~ 10^{-4} vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気、例えば純度が99.999vol%のアルゴンガスと残部が主として酸素ガスとからなる雰囲気中で且つ 10^{-1} ~ 10^{-3} 気圧の減圧下で、加熱温度と加熱時間との関係を示す添付図の点A(0.1h, 750℃)、B(0.1h, 650℃)、C(10h, 400℃)、D(100h, 400℃)、E(100h, 500℃)、F(5h, 650℃)およびG(5h, 750℃)の7点を結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱時間および加熱温度で熱処理して、表面に耐粒界損傷性に優れたクロム酸化物(Cr_2O_3)を主体とする酸化

皮膜を形成するものである。

このような不活性ガス雰囲気での減圧下でNi基合金伝熱管を熱処理すれば、高真空下で熱処理したものに比べムラのない均一な酸化皮膜を形成することができるのと同時に比較的短い処理時間で所望の酸化皮膜を付与することができる。

(作用)

次に本発明の熱処理方法における熱処理雰囲気と加熱温度および加熱時間を前記のように限定する理由について詳細に説明する。

まず、加熱時間と加熱温度について述べる。

加熱時間がA B線で示される0.1時間およびB C線で示される0.1～10時間より短いと、形成される酸化皮膜は薄く粒界損傷抑制に有効な厚さの酸化皮膜が得られない。又D E線で示される100時間、E F線で示される5～100時間およびF G線で示される5時間より長く加熱すると、形成される酸化皮膜は厚くなり過ぎてひび割れや剥離が発生しやすくなり、逆に耐食性を悪化させることになる。

り不活性ガスの純度が99.99 vol %未満の純度では、酸素濃度が高すぎて、たとえ前記範囲内の加熱温度および加熱時間で熱処理しても Cr_2O_3 を主体とする酸化皮膜が得られず、 $(\text{Ni, Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピンネル構造主体の酸化皮膜となって、耐食性は改善されない。好ましい不活性ガスの純度は99.999 vol %である。

一方、酸素含有量が 10^{-4} vol %より少ないと、つまり不活性ガスの純度が99.9999 vol %以上の純度では、たとえ前記範囲内の加熱温度および加熱時間で熱処理しても合金表面でCrと結びつく酸素の絶対量が少なすぎて粒界損食抑制に有効な500～5000 Å厚さの Cr_2O_3 を主体とする酸化皮膜が形成されにくい。

又、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ 気圧の範囲を外れた気圧では、ムラのない均一な酸化皮膜を得るのが困難となる。

本発明は、これまでに説明した熱処理雰囲気、加熱温度および加熱時間で熱処理して、Ni基合金伝熱管表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を付与する訳であるが、その対象とするNi基合金

一方、加熱温度がA G線で示される750℃を超える温度では、生成する酸化皮膜は $(\text{Ni, Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピンネル構造のものが主体となり、 Cr_2O_3 を主体とするクロム酸化物皮膜の生成量が少なくなつて耐粒界損傷性に劣る。又C D線で示される400℃より低い温度でも長時間加熱すれば、 Cr_2O_3 を主体とするクロム酸化物皮膜を生成させることはできるが、粒界損傷を防止するに有効な厚さの酸化皮膜を生成するには長時間を要し、実用的ではない。

上記の範囲の加熱温度および加熱時間で熱処理すれば、Ni基合金伝熱管表面には耐粒界損傷性に優れる Cr_2O_3 を主体とする酸化皮膜が、粒界損傷抑制に有効なおよそ500～5000 Åの厚さで形成される。

そのためには、前記加熱温度および加熱時間の外に、その熱処理雰囲気も大切である。即ち $10^{-2} \sim 10^{-4}$ vol %の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で且つ $10^{-1} \sim 10^{-3}$ 気圧の減圧下で行うことが重要である。酸素含有量が 10^{-2} vol %より多いと、つま

伝熱管はCr: 15～35%およびNi: 30～75%を含有するものである。

その理由は、耐粒界損傷性に有効な Cr_2O_3 を主体とする酸化皮膜を得るには、重量%で15～35%のCrを必要とするからである。又このようにCrを15～35%と多くしても、Ni含有量が30～75%の範囲内であればNi基合金のもつ優れた耐食性を損なうようなことはない。

本発明の熱処理方法で対象とするNi基合金は、上記CrとNiの外に、CとTi、MnおよびMg等の1種以上を含んだものであってもよい。Cはこの種Ni基合金には、通常重量%で0.005～0.70%含有されているが、本発明の対象とするNi基合金においては、粒界強化と強度の観点から0.015～0.03%のものが好ましい。又Ti、MnおよびMgは加工性を改善するために1種以上添加されることがあるが、Ti: 0.5%以下、Mn: 0.5%以下およびMg: 0.1%以下であれば、本発明の効果を何ら損なうようなことはない。

以下、実施例によって本発明を更に説明する。

(実施例)

真空溶解炉を用いて第1表に示すA、B2種の合金を溶製し、熱間鍛造、熱間圧延して7mmの板材とした。次いで冷間圧延して4.9mm厚の供試材を作成した。

この供試材を1075℃の温度で0.24時間加熱して水冷する焼鈍を施した後、700℃で15時間加熱保持する粒界強化熱処理を施した後、第2表に示す加熱温度、保持時間および雰囲気条件で酸化皮膜を形成するための熱処理を行った。

このようにして得た熱処理後の供試材に対して、酸化皮膜厚、耐粒界損傷性および耐脱気高温水SCC性を調べた結果を同じく第2表に示す。

なお、酸化皮膜厚はIMMA(Ion Micro Mass Analyser)により測定した。耐粒界損傷性は粒界損傷再現模擬加速環境(1.5L40%NaOH+700gFe₃O₄+1.3gCu+76gCuO、325℃脱気)においてU曲げ試験を1000時間、および耐脱気高温水SCC(応力腐食割れ)性はPWR一次模擬水(500ppmB³⁺+1ppmLi⁺+30ccH₂/1kgH₂O、360℃脱気)におい

てU曲げ試験を5000時間行い、試験後の割れ深さを断面光学顕微鏡観察により行った。

第1表

合金記号	合金組成 (重量%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
A	0.020	0.35	0.33	0.005	0.001	61.05	29.85	0.21
B	0.025	0.31	0.30	0.005	0.001	50.09	21.03	0.22

第2表

試料No	合金記号	加熱温度 (℃)	加熱時間 (h)	加熱雰囲気		酸化皮膜厚 (Å)	耐粒界損傷性 (μm)	耐脱気高温水SCC性 (μm)
				Arガス中の酸素濃度 (vol%)	圧力 (気圧)			
本発明例	1 A	700	0.1	0.0001	10 ⁻²	800	0	0
	2 B	"	"	"	"	700	0	0
	3 A	"	5	0.001	"	2000	0	0
	4 B	"	"	"	"	1700	0	0
	5 A	400	10	0.0001	"	1000	0	0
	6 B	"	"	"	"	800	0	0
	7 A	"	100	0.01	"	4000	0	0
	8 B	"	"	"	"	3200	0	0
比較例	9 A	700	0.05 ^{*1}	"	"	300	15 ^{*2}	0
	10 B	"	" ^{*1}	"	"	200	10 ^{*2}	0
	11 A	"	20 ^{*1}	"	"	6000	20 ^{*2}	5 ^{*2}
	12 B	"	" ^{*1}	"	"	5500	15 ^{*2}	5 ^{*2}
	13 A	400	5 ^{*1}	"	"	400	15 ^{*2}	0
	14 B	"	" ^{*1}	"	"	300	15 ^{*2}	0
	15 A	700	0.1	0.1 ^{*1}	"	2500	5 ^{*2}	0
	16 B	"	"	" ^{*1}	"	2000	5 ^{*2}	0
	17 A	"	5	" ^{*1}	"	8000	10 ^{*2}	5 ^{*2}
	18 B	"	"	" ^{*1}	"	7000	10 ^{*2}	5 ^{*2}

(注)

^{*1} 本発明の範囲外^{*2} 孔食発生

第2表より明らかなように、加熱時間が本発明で規定する時間より短い比較例にあたる試料No.9、10、13および14は形成される酸化皮膜が薄く、このために粒界損傷試験でわずかながら孔食が発生した。

一方、加熱時間の長い比較例にあたる試料No.11と12およびアルゴンガス純度が低い比較例にあたる試料No.15～18のものは厚い酸化皮膜が得られるが、その皮膜が厚すぎるために所々でひび割が発生し、そのために皮膜が隙間の役割をし、隙間腐食的に材料が腐食され、粒界損傷再現模擬加速環境およびPWR一次模擬水中でわずかな孔食が発生した。又その皮膜をX線で検出したところ耐粒界損傷性に劣る $(\text{Ni,Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピネル構造主体の酸化皮膜であった。

これに対して、本発明例にあたる試料No.1～8のものは Cr_2O_3 を主体とする適度の酸化皮膜が形成されて耐粒界損傷性並びに耐脱気高温水SCC性が優れている。

(発明の効果)

以上説明した如く、本発明方法によれば比較的簡単に耐粒界損傷性に優れたクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を伝熱管表面に形成することができる。したがって、例えば加圧水型原子炉の蒸気発生伝熱管に本発明方法を適用すれば、極めて厳しい腐食環境下で使用しても粒界損傷の少ない伝熱管とすることができる。

4. 図面の簡単な説明

添付図は、本発明にかかるNi基合金伝熱管の熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示すグラフであって、斜線で示す範囲が本発明の範囲である。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 穂 上 照 忠 (他1名)

